

турных протонных проводников хорошо известен, а для высокотемпературных протонных проводников практически не описан.

В настоящей работе было изучено влияние добавки In_2O_3 на величину общей электропроводности индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Для приготовления композитных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{In}_2\text{O}_3$, где $x=0.005-0.03$, использовали индат бария, полученный твердофазным методом (после синтеза образец был аттестован рентгенофазовым анализом), и реактив In_2O_3 (квалификации «осч»), предварительно термически обработанный. Компоненты в нужных соотношениях механически смешивали в среде этилового спирта, таблетировали на ручном прессе методом холодного прессования и подвергали температурной обработке при температуре 1300°C в течение 12 часов.

Общая электропроводность образцов была измерена в интервале температур $940-200^\circ\text{C}$ в атмосфере сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) воздуха. Измерения были выполнены двухконтактным способом методом электрохимического импеданса в диапазоне частот $100\text{Гц}-1\text{МГц}$.

Полученные результаты показали, что введение 1 мол.% добавки In_2O_3 приводит к смещению скачка проводимости, отражающего структурный переход «порядок-беспорядок», в область более низких температур. В сухой атмосфере величина общей электропроводности возрастает на четверть порядка величины по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Увеличение количества In_2O_3 приводит к некоторому снижению общей электропроводности. В атмосфере влажного воздуха явного влияния добавки оксида индия на электропроводность индата бария не наблюдалось.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{TiO}_8$

Корякин К.Е., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время широко исследуются высокотемпературные твердооксидные протонные проводники (ВТПП), которые имеют перспективы использования в электрохимических приборах, например, топливных элементах или газовых сенсорах. Примером ВТПП с достаточно высокими значениями электропроводности могут служить перовскитоподобные сложные оксиды со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке.

Известны фазы состава $A_3B_3O_8[V_6^{s}]$, содержащие 11,11% вакантных позиций кислорода. В В-подрешетке могут находиться атомы одного или нескольких элементов, что отражается на расположении вакансий в структуре и влияет на величину как кислородно-ионной, так и протонной проводимости.

Целью данного исследования было изучение электрических свойств сложного оксида $Ba_3Sc_2TiO_8$, относящегося к указанному классу соединений.

Образец был получен методом твердофазного синтеза при ступенчатом нагревании в интервале температур от 900 до 1400°C. Однофазность была подтверждена рентгенографически. Образец имеет кубическую структуру перовскита (пр.гр. $Rm3m$) с параметром элементарной ячейки $a = 4.156 \text{ \AA}$.

Общая электропроводность была измерена двухконтактным способом при варьировании температуры ($T = 350\text{--}900^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($pO_2 = 0.2\text{--}10^{-6}$ атм.) в сухой ($pH_2O = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Были получены годографы электрохимического импеданса при измерении в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц.

Анализ температурных зависимостей электропроводности показал, что во влажной атмосфере при температурах ниже 700°C наблюдается существенное увеличение общей электропроводности и снижение энергии активации проводимости, что может свидетельствовать о появлении вклада протонного переноса. Возможность внедрения воды в структуру $Ba_3Sc_2TiO_8$ (до 0.4 моль H_2O на формульную единицу состава) была подтверждена методом термogrавиметрии.

Для дифференциации общей проводимости на составляющие были выполнены измерения при вариации pO_2 . На основании полученных данных был проведен расчет вкладов парциальных проводимостей и чисел переноса.

Было показано, что в сухой атмосфере $Ba_3Sc_2TiO_8$ является смешанным ионно-дырочным проводником. Принимая во внимание особенности структуры оксида, можно полагать, что ионная проводимость при низких значениях pH_2O обусловлена кислородно-ионным переносом. Вклад ионного переноса в изученном температурном интервале составляет ~20%.

Влияние влажности начинает проявляться при температурах ниже 800°C и выражается в существенном увеличении, как вклада, так и величины ионной составляющей проводимости, что связано с появлением протонных носителей и протонного переноса. При температуре 600°C доля протонного переноса составляет ~50%, то есть ниже данной темпе-

ратуры сложный оксид $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{TiO}_8$ становится преимущественно протонным проводником.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМЫ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Обрубова А.В., Анохина И.А., Белова К.Г., Анимца И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время перовскитоподобные фазы, а именно соединения со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке привлекают интерес в качестве электролитов. Дефицитные фазы вследствие наличия вакансий в анионной подрешетке могут поглощать воду (водород) из окружающей среды и поэтому способны к протонной проводимости. Одним из наиболее изученных соединений данного класса является сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{o}^\text{s}]_1$, который в сухой атмосфере проявляет кислород-ионную проводимость, а во влажной при температурах ниже 500°C , интеркалирует воду и становится протонным проводником. Нами исследуется влияние изовалентного замещения $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{P}^{5+}$ в катионной подрешетке на термические свойства.

По стандартной керамической технологии ранее нами был осуществлен синтез системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). Проведена рентгенографическая аттестация полученных соединений. Область гомогенности для ниобатов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$, как установлено, находится в пределах $0.0 \leq x \leq 0.5$, для твердых растворов определены параметры решетки.

Проведено исследование электропроводности при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T , $p\text{H}_2\text{O}$). На зависимостях проводимости для всех образцов в атмосфере обогащенной парами воды при температурах ниже 600°C наблюдается повышение проводимости относительно сухой атмосферы, достигающее 1 порядка величины на 400°C , что характерно и для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и связано с появлением протонного вклада переноса.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии доказана способность исследуемых составов к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. Для установления типа кислородно-водородных группировок, образующихся в структуре предварительно гидратированных сложных оксидов, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии. В ходе взаи-